

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-216521

(43)Date of publication of application : 18.08.1998

(51)Int.Cl.

B01J 23/76

B01J 23/78

C01B 3/40

C10G 35/06

(21)Application number : 09-027452

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 12.02.1997

(72)Inventor : YASUTAKE SATONOBU

TSUKUDA IWAO

IMAI TETSUYA

(54) CATALYST FOR REFORMING HYDROCARBON WITH STEAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a catalyst which carries out a reforming reaction of a hydrocarbon with steam for a long duration, accompanied with little carbon precipitation by using a heat-resistant oxide containing alumina and zirconia as a support and depositing nickel oxide as a catalytically active component and one or more compounds such as lanthanum oxide as auxiliary catalytic components on the support.

SOLUTION: A catalyst for reforming hydrocarbon with steam and which has excellent carbon precipitation suppressing effect on the surface even at low reaction temperature and low S/C ratio condition is produced by employing a heat resistant oxide containing zirconia and alumina as a support and depositing nickel oxide as a catalytically active component and one or more of lanthanum oxide, potassium oxide as auxiliary catalytic components on the support. The deposition amount of nickel oxide is not less than 5wt.% and not more than 20wt.% to the total weight of the catalyst, and the total deposition amount of lanthanum oxide and potassium oxide is not less than 1wt.% and not more than 10wt.% to the total weight of the catalyst and the content of zirconia is not less than 1wt.% and not more than 10wt.% to the total weight of the support.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-216521

(43)公開日 平成10年(1998) 8 月18日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B 0 1 J 23/76		B 0 1 J 23/76 M
	23/78	23/78 M
C 0 1 B 3/40		C 0 1 B 3/40
C 1 0 G 35/06		C 1 0 G 35/06

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平9-27452	(71)出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22)出願日	平成9年(1997) 2 月12日	(72)発明者	安武 聡信 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者	佃 岩夫 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者	今井 哲也 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三 菱重工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 奥山 尚男 (外2名)

(54)【発明の名称】 炭化水素の水蒸気改質用触媒

(57)【要約】

【課題】 400℃～600℃といった低い反応温度、及びS/C比の低い条件下においても、原料炭化水素の水蒸気改質の効果が高く、かつ、触媒表面上における炭素析出の抑制効果に優れている炭化水素の水蒸気改質用触媒を得る。

【解決手段】 ジルコニア及びアルミナを含有する耐熱性酸化物を担体とし、触媒活性成分として酸化ニッケルと、助触媒成分として酸化ランタン、酸化カリウムのうち少なくとも一種類以上の酸化物とを担持させる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 ジルコニア及びアルミナを含有する耐熱性酸化物を担体とし、触媒活性成分として酸化ニッケルと、助触媒成分として酸化ランタン、酸化カリウムのうち少なくとも一種類以上の酸化物を担持してなる炭化水素の水蒸気改質用触媒。

【請求項2】 酸化ニッケルの担持量が、触媒全重量に対し、5重量%以上20重量%以下である請求項1記載の炭化水素の水蒸気改質用触媒。

【請求項3】 酸化ランタン、酸化カリウムの合計の担持量が触媒全重量に対し、1重量%以上10重量%以下である請求項1又は請求項2記載の炭化水素の水蒸気改質用触媒。

【請求項4】 ジルコニアの含有量が担体全重量に対し、1重量%以上10重量%以下である請求項1～3のいずれかーに記載の炭化水素の水蒸気改質用触媒。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素の水蒸気改質用触媒の改良に関する。

**【0002】**

【従来の技術】炭化水素の水蒸気改質用触媒としては、従来より $\alpha$ -アルミナ等の耐熱性酸化物を担体として、これに触媒活性成分として酸化ニッケルを担持したものが知られている。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】通常の炭化水素の水蒸気改質反応は、約700℃～900℃の範囲で運転されるが、高効率化のためには、より低い反応温度での運転が望ましい。そこで、従来の水蒸気改質用触媒を用いて、400～600℃の範囲で反応を行った場合、触媒表面上で炭素の析出が起これ反応が阻害されるといった問題点がある。炭素の析出を防止するためには、水蒸気と原料炭化水素との重量比（以下「S/C比」と略す）を高くする必要があるが、その場合は、熱効率の低下などを生じ、経済的な損失が大きくなる。一方、S/C比を低くすると原料炭化水素の水蒸気改質が十分に行われず、炭素の析出も著しくなり、反応が阻害され、効率の低下に至るといった問題があった。

【0004】従って本発明は、400℃～600℃といった低い反応温度、及びS/C比の低い条件下においても、原料炭化水素の水蒸気改質の効果が高く、かつ触媒表面上における炭素析出の抑制効果に優れている炭化水素の水蒸気改質用触媒を提供することを目的とする。

**【0005】**

【課題を解決するための手段】反応温度及びS/C比を低くすることによってひきおこされる炭素析出を抑制するためには、触媒表面上で水の活性化吸着を容易にすること、及び担体表面での炭化水素のみの分解反応を防止することが必要である。

【0006】そこで、本発明者らは酸化ランタン及び酸化カリウムが水の活性化吸着を容易にすること、またジルコニアが担体の熱安定性の向上及び炭化水素の分解反応を防止することに着目し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明とは、アルミナ及びジルコニアを含有する耐熱性酸化物を担体とし、触媒活性成分として酸化ニッケルを、さらに助触媒成分として酸化ランタン及び酸化カリウムのうち少なくとも一種類以上を担持したもののからなる触媒を提供するものである。

【0007】本発明の触媒は、酸化ニッケルの担持量が触媒全重量に対し、5重量%以上20重量%以下であるのが好ましい。また、酸化ランタンと酸化カリウムの合計の担持量が触媒全重量に対し、1重量%以上10重量%以下であるのが好ましい。さらに本発明の触媒は、ジルコニアの含有量が担体全重量に対し、1重量%以上10重量%以下であるのが好ましい。

【0008】なお、上記の触媒の他の態様として、アルミナにジルコニアを担持したもの、あるいはこれに酸化ランタン、酸化セリウム、酸化ネオジムのうちの少なくとも一種類以上を担持した担体からなる触媒を用いることができる。

**【0009】**

【発明の実施の形態】本発明の触媒の製造にあたっては、触媒活性成分、助触媒成分、例えば、炭酸ニッケルや硝酸ランタン或いは炭酸カリウムなどの金属塩を担体に含浸し、乾燥、焼成させる方法や、これらの金属塩をアルカリによって沈澱させ焼成する方法などによる。また担体は、硝酸アルミニウム、硝酸ジルコニウムなどの金属塩水溶液に水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ水溶液を加えることにより、水酸化金属塩を合成し、これを乾燥、焼成して得る方法、あるいはアルミナ粉末をベースにし、これに酢酸ジルコニウム等のジルコニウム塩を含浸し、乾燥、焼成する方法などによって得られる。触媒活性成分、助触媒成分ならびに担体の製造方法は、上記方法に限定するものではなく、その他の担持方法を適用することができる。

【0010】本発明の炭化水素の水蒸気改質用触媒は、酸化ニッケルの担持量が触媒全重量に対し、5重量%以上20重量%以下が好ましい。より好ましくは、10重量%以上15重量%以下である。酸化ニッケルの担持量が5重量%未満であると、触媒活性が低くなり、反応効率を上げるためには触媒量を多くすることが必要となり不都合である。酸化ニッケルの担持量が20重量%を越えると、酸化ニッケルが触媒表面を覆うことにより、助触媒成分の作用が阻害され、炭素の析出が著しくなり不都合である。

【0011】また、酸化ランタン、酸化カリウムの合計の担持量が触媒全重量に対し、1重量%以上10重量%以下が好ましい。より好ましくは、2重量%以上5重量%以下である。酸化ランタン、酸化カリウムの合計の担

持量が1重量%未満であると水を活性化吸着するのに必要な助触媒の量が不足し、10重量%を越えると担体の主成分であるアルミナの量が相対的に少なくなり、担体の表面積が減少するため不都合である。

【0012】本発明の水蒸気改質用触媒は、ジルコニアの含有量が担体全重量に対し、1重量%以上10重量%以下が好ましい。より好ましくは、5重量%以上10重量%以下である。ジルコニアの含有量が1重量%未満であると熱により担体の表面積が減少し、10重量%を越えると担体の主成分である $\gamma$ -アルミナの量が相対的に少なくなり、担体の表面積が減少するため不都合である。

#### 【0013】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、これらにより本発明を制限することを意図するものではない。

【0014】〔実施例1〕99.0gの $\gamma$ -アルミナ及び2.17gのオキシ硝酸ジルコニウムを500gのイオン交換水に混合、溶解させた。この溶液に系内のpHが8.0になるまで1Nのアンモニア水溶液を攪拌しながら滴下した。この操作により得られる沈澱物を蒸留水により洗浄し、乾燥させた後、1000℃で24時間焼成してジルコニアを1重量%とアルミナを含む担体1を得た。次に、19.8gの担体1を50gのイオン交換水に混合し、0.53gの硝酸ランタン・6水和物を加えて溶解後、攪拌混練しながら加熱し、蒸発乾固させた。この固形分を再び1000℃で24時間焼成することにより得た助触媒を含む19gの担体1を50gのイオン交換水に混合し、12.26gの硝酸ニッケルを加えて溶解後、攪拌混練しながら加熱し、蒸発乾固させた。この固形分を300℃で3時間焼成して触媒1を得た。この触媒1は、触媒全重量に対し、活性触媒成分として5重量%の酸化ニッケルを、助触媒成分として1重量%の酸化ランタンを含む。

【0015】19.6gの担体1を50gのイオン交換水に混合し、0.43gの硝酸カリウムを加えて溶解後、攪拌混練しながら加熱し、蒸発乾固させた。この固形分を再び1000℃で24時間焼成することにより得た助触媒を含む18gの担体を50gのイオン交換水に混合し、7.79gの硝酸ニッケルを加えて溶解後、攪拌混練しながら加熱し、蒸発乾固させた。この固形分を300℃で3時間焼成して触媒2を得た。この触媒2は、触媒全重量に対し、活性触媒成分として10重量%の酸化ニッケルを、助触媒成分として2重量%の酸化カリウムを含む。

【0016】〔実施例2〕95gの $\gamma$ -アルミナ及び13.1gのオキシ塩化ジルコニウムを1000gのイオン交換水に混合、溶解させた。この溶液に系内のpHが9.0になるまで1Nのアンモニア水溶液を攪拌しながら滴下した。この操作により得られる沈澱物を蒸留水に

より洗浄し、乾燥させた後、1000℃で24時間焼成してアルミナと5重量%のジルコニアを含む担体2を得た。19gの担体2を50gのイオン交換水に混合し、更に2.66gの硝酸ランタン・6水和物を加えて溶解後、攪拌混練しながら加熱し、蒸発乾固させた。この固形分を再び1000℃で24時間焼成することにより得た助触媒を含む17gの担体を50gのイオン交換水に混合し、11.7gの硝酸ニッケルを加えて溶解後、攪拌混練しながら加熱し、蒸発乾固させた。この固形分を300℃で3時間焼成して触媒3を得た。この触媒3は、触媒全重量に対し、活性触媒成分として15重量%の酸化ニッケルを、助触媒成分として5重量%の酸化ランタンを含む。

【0017】〔実施例3〕95gの $\gamma$ -アルミナ及び9.46gの塩化ジルコニウムを150gのイオン交換水に混合し、スラリー化した。このスラリーを加熱しながら混練し、蒸発乾固させた。得られた固形分を1000℃で24時間焼成することによりアルミナと5重量%のジルコニアを含む担体3を得た。18gの担体3を50gのイオン交換水に混合し、2.15gの硝酸カリウムを加えて溶解後、攪拌混練しながら水分を蒸発乾固させた。この固形分を再び1000℃で24時間焼成して得た助触媒を含む16gの担体3の粉末を50gのイオン交換水に混合し、15.6gの硝酸ニッケルを加え溶解後、攪拌混練しながら加熱し、蒸発乾固させた。この固形分を300℃で3時間焼成して触媒4を得た。この触媒4は、触媒全重量に対し、活性触媒成分として20重量%の酸化ニッケルを、助触媒成分として10重量%の酸化カリウムを含む。

【0018】〔実施例4〕90gの $\gamma$ -アルミナ及び26.2gオキシ塩化ジルコニウムを1000gのイオン交換水に混合、溶解させた。この溶液に系内のpHが9.0になるまで1Nのアンモニア水溶液を攪拌しながら滴下した。この操作により得られる沈澱物を蒸留水により洗浄し、乾燥させた後、1000℃で24時間焼成してアルミナと10重量%のジルコニアを含む担体4を得た。18gの担体5を50gのイオン交換水に混合し、1.07gの硝酸カリウム及び2.66gの硝酸ランタン・6水和物を加えて溶解後、攪拌混練しながら加熱し、蒸発乾固させた。この固形分を1000℃で24時間焼成して得た助触媒を含む16gの担体を50gのイオン交換水に混合し、更に15.6gの硝酸ニッケルを加え溶解後、攪拌混練しながら加熱し、蒸発乾固させた。この固形分を300℃で3時間焼成して触媒5を得た。この触媒5は、触媒全重量に対し、活性触媒成分として20重量%の酸化ニッケルを、助触媒成分として5重量%の酸化ランタンと5重量%の酸化カリウムを含む。

【0019】〔実施例5〕90gの $\gamma$ -アルミナ及び21.7gのオキシ硝酸ジルコニアを150gのイオン交

換水に混合し、スラリー化した。このスラリーを加熱しながら混練し、蒸発乾固させた。得られた固形分を1000℃で24時間焼成することにより、アルミナと10重量%のジルコニアを含む担体5を得た。19gの担体5を50gのイオン交換水に混合し、1.07gの硝酸カリウムを加えて溶解後、攪拌混練しながら加熱し蒸発乾固させた。この固形分を1000℃で24時間焼成して得た助触媒を含む17.5gの粉末担体を50gのイオン交換水に混合し、更に9.73gの硝酸ニッケルを加えて溶解後、攪拌混練しながら加熱して蒸発乾固させた。この固形分を300℃で3時間焼成して触媒6を得た。この触媒6は、触媒全重量に対し、活性触媒として12.5重量%の酸化ニッケルを、助触媒成分として5重量%の酸化カリウムを含む。

【0020】〔比較例1〕85gの $\gamma$ -アルミナ及び32.5gのオキシ硝酸ジルコニウムを1000gのイオン交換水に混合、溶解させた。この溶液に系内のpHが9.0になるまで1Nのアンモニア水溶液を攪拌しながら滴下した。この操作により得られる沈澱物を蒸留水により洗浄し、乾燥させた後、1000℃で24時間焼成して担体6を得た。16gの担体6を50gのイオン交換水に混合し、15.6gの硝酸ニッケルを加えて溶解後、攪拌混練しながら加熱し、蒸発乾固させた。この固形分を300℃で3時間焼成して比較触媒1を得た。比較触媒1は、触媒全重量に対し、活性触媒成分として20重量%の酸化ニッケルを含む。

【0021】〔比較例2〕 $\gamma$ -アルミナを1000℃で24時間焼成して得た17.5gのアルミナ粉末を50gのイオン交換水に混合し、9.73gの硝酸ニッケルを加えて溶解後、攪拌混練しながら加熱し、蒸発乾固させた。この固形分を300℃で3時間焼成して比較触媒2を得た。比較触媒2は、触媒全重量に対し、活性触媒成分として12.5重量%の酸化ニッケルを含む。なお、触媒1～6及び比較触媒1及び2の組成を表1に示す。( )内の数値は、触媒全重量に対する活性触媒成分又は助触媒成分の重量%、及び担体全重量に対するジルコニアの重量%を表す。

【0022】

【表1】

触媒番号	活性触媒成分 (重量%)	助触媒成分 (重量%)	担体成分 (重量%)
1	NiO(5)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	ZrO <sub>2</sub> (1)・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	NiO(10)	K <sub>2</sub> O(2)	ZrO <sub>2</sub> (1)・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	NiO(15)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	ZrO <sub>2</sub> (5)・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	NiO(20)	K <sub>2</sub> O(10)	ZrO <sub>2</sub> (5)・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	NiO(20)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)・K <sub>2</sub> O(5)	ZrO <sub>2</sub> (10)・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	NiO(12.5)	K <sub>2</sub> O(5)	ZrO <sub>2</sub> (10)・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
比較1	NiO(20)	—	ZrO <sub>2</sub> (15)・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
比較2	NiO(12.5)	—	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

【0023】さらに表1に示す触媒を用いて炭化水素の水蒸気改質反応を行った結果を表2に示す。反応は温度550℃、圧力5kgf/cm<sup>2</sup>G、S/C=2.0mol/mol、液空間速度(表中「LHSV」と略す)1280h<sup>-1</sup>の条件で行った。なお、原料炭化水素ガスの組成は、メタン90.0%、エタン6.0%、プロパン3.0%、ブタン1.0%である。ここで表2に示す炭素転化率(%)及び炭素バランス(%)は、以下に示す式で表され、それぞれ触媒の炭化水素転化活性及び触媒に堆積する炭素量を相対的に示す指標である。

【0024】炭素転化率(%) = {1 - (改質ガス中の残留原料ガス流量/原料ガス流量)} × 100

炭素バランス(%) = (原料ガスの炭素換算流量/改質ガスの炭素換算流量) × 100

炭素析出量(%) = 触媒1g中に含まれる炭素量 × 100

【0025】

【表2】

触 媒	改 質 反 応 20 時 間 後			改 質 反 応 1000 時 間 後			
	LHSV(h <sup>-1</sup> )	炭素転化率 (%)	炭素バランス (%)	LHSV(h <sup>-1</sup> )	炭素転化率 (%)	炭素バランス (%)	炭素析出量 (%)
1	1280	17	100	1280	14	95	7
2	1280	23	100	1280	21	96	3
3	1280	24	99	1280	23	98	5
4	1280	28	98	1280	25	98	9
5	1280	29	98	1280	24	98	12
6	1280	27	100	1280	26	99	11
比較1	1280	25	98	1280	9	89	53
比較2	1280	27	99	1280	3	85	65

【0026】表2の結果より、比較触媒1、2は、特に改質反応1000時間後の炭素転化率及び炭素バランスが低下し、炭素析出量も著しく大きい。触媒1～6は1000時間の反応後においても炭素転化率及び炭素バランスの低下が少なく、炭素析出量も少ないことが示された。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、アルミナとジルコニアを含有する酸化物を担体とし、触媒活性成分として酸化ニッケルを、助触媒成分として酸化ランタン、酸化カリウムの少なくとも1種以上の酸化物を担持させることにより、長時間の炭化水素の水蒸気改質反応においても炭素の析出が少なく、活性の低下も少ない触媒とすることができる。